

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-252579  
 (43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl. C02F 1/42  
 B01D 61/44  
 B01D 61/48  
 B01J 39/04  
 B01J 41/04  
 C02F 1/469

(21)Application number : 07-325621 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
 (22)Date of filing : 14.12.1995 (72)Inventor : TERADA ICHIRO  
 SAITO SEI  
 MIYAKE HARUHISA  
 KOMATSU TAKESHI  
 UMEMURA KAZUO  
 IWAMOTO JUNJIRO

(30)Priority  
 Priority number : 07 6720 Priority date : 19.01.1995 Priority country : JP

## (54) POROUS ION EXCHANGER AND PRODUCTION OF DEIONIZED WATER

(57)Abstract:  
 PURPOSE: To produce a highly pure deionized water stably and continuously over a long period of time.  
 CONSTITUTION: A porous ion exchanger having a porous structure in which a mixture of a cation exchange resin and an anion exchange resin are bound by using a binder polymer and having  $\geq 30\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  water permeability at  $0.35\text{kg}/\text{cm}^2$  is disposed in a desalting chamber of an electrodialyzer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-252579

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/42			C 0 2 F 1/42	B
B 0 1 D 61/44	5 2 0		B 0 1 D 61/44	5 2 0
61/48			61/48	
B 0 1 J 39/04			B 0 1 J 39/04	G
41/04			41/04	G

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-325621	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月14日	(72) 発明者	寺田 一郎 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-6720	(72) 発明者	斉藤 生 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平7(1995)1月19日	(72) 発明者	三宅 晴久 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 多孔質イオン交換体および脱イオン水の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】高純度の脱イオン水を、長期間安定して連続的に製造する。

【解決手段】陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂の混合物を結合材ポリマーを用いて結合した多孔質構造を有し、圧力0.35 kg/cm<sup>2</sup>における水透過性が30 kg・cm<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>以上である多孔質イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に配置する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】イオン交換樹脂粒子を結合材ポリマーを用いて結合した多孔質構造を有し、圧力  $0.35 \text{ kg/cm}^2$  における水透過性が  $30 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  以上である多孔質イオン交換体。

【請求項 2】外部に開放した空隙の空隙率が  $5 \sim 50$  容量%である請求項 1 の多孔質イオン交換体。

【請求項 3】イオン交換樹脂粒子が、陽イオン交換樹脂粒子または陰イオン交換樹脂粒子あるいは陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子との混合物である請求項 1 または 2 の多孔質イオン交換体。

【請求項 4】多孔質イオン交換体を電気透析装置の脱塩室に配置した場合の比抵抗が、その中に含まれるイオン交換樹脂粒子のみを同じ脱塩室に充填した場合の比抵抗の 2 倍以下の値である請求項 1～3 いずれか 1 の多孔質イオン交換体。

【請求項 5】結合材ポリマーが、イオン交換基またはイオン交換基に変換可能な基を含有するポリマーである請求項 1～4 いずれか 1 の多孔質イオン交換体。

【請求項 6】結合材ポリマーが、熱可塑性ポリマーまたは溶媒可溶性ポリマーである請求項 1～5 いずれか 1 の多孔質イオン交換体。

【請求項 7】イオン交換樹脂粒子を結合材ポリマーと混合した後、加熱成形することにより請求項 1～5 いずれか 1 の多孔質イオン交換体を製造する方法。

【請求項 8】イオン交換樹脂粒子を結合材ポリマー溶液と混合した後、溶媒を除去することにより請求項 1～5 いずれか 1 の多孔質イオン交換体を製造する方法。

【請求項 9】陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置の脱塩室にイオン交換体を収容してなる脱イオン水製造装置の脱塩室に被処理水を流しながら通電することにより脱イオン水を製造する方法において、該イオン交換体として、請求項 1～6 いずれか 1 の多孔質イオン交換体を用いる脱イオン水の製造方法。

【請求項 10】請求項 1～6 いずれか 1 の多孔質イオン交換体を陰極と陽極の間に配置し、かつイオン交換体と陰極および陽極の間にはそれぞれ隔膜を配置して通電することによりイオン交換体に吸着されたイオンを脱着するイオン交換体の再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体透過性の多孔質イオン交換体に関し、特に、電気透析により脱イオン水を製造するための多孔質イオン交換体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】脱イオン水の製造方法としては、イオン交換樹脂の充填床に被処理水を流し、不純物イオンをイオン交換樹脂に吸着させて除去し脱イオン水を得る方法が一般的である。ここで吸着能力の低下したイオン交換

樹脂は、酸やアルカリを用いて再生する方法が採用されている。しかし、この方法においては再生に使用した酸やアルカリの廃液が排出される問題があり、そのため再生の必要のない脱イオン水製造方法が望まれている。

【0003】このような観点から、近年イオン交換樹脂とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造方法が注目されている。この方法は、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配置した電気透析装置の脱塩室に陰イオン交換体と陽イオン交換体の混合物を入れ、この脱塩室に被処理水を流しながら電圧を印加して電気透析を行うことにより脱イオン水を製造する方法である。

【0004】この方法に関して、脱塩室の幅と厚さを限定する方法（特開昭 61-107906）や脱塩室に充填するイオン交換樹脂の径を均一にしたものを使用する方法（特開平 3-207487）、被処理水が最初に通過する部分に充填するイオン交換樹脂をアニオン交換樹脂にする方法（特開平 4-71624）、脱塩室に充填するイオン交換体をイオン交換樹脂とイオン交換繊維の混合物とする方法（特開平 5-277344）などが検討されている。

【0005】しかし、脱塩室に入れるイオン交換体として架橋イオン交換樹脂が固定化されていないため、使用中に同符号のイオン交換体が凝集したり、水流によりイオン交換樹脂の粒子または繊維が破碎し、効率的な脱塩と再生が行われなくなり、得られる水の純度の安定性に問題があった。

【0006】これらの欠点を補う方法として、ポリエチレンやポリプロピレン等の不織布に放射線グラフトを行ってイオン交換基を導入する方法（特開平 5-64726、特開平 5-131120）、イオン交換ポリマーと補強材ポリマーを海島構造の複合繊維形態とした後シート状に成形したもの（特開平 6-79268）が提案されている。

【0007】これらの方法では、イオン交換体が固定化されているが、放射線を使用する必要がある、複合繊維を作製する工程が複雑である、機械的強度が必ずしも充分でないなどの欠点があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イオン交換体とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造方法において、放射線の使用などの複雑な工程によらず固定化されたイオン交換体を作製し、安定して高純度の脱イオン水を製造することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、陽イオン交換樹脂粒子、陰イオン交換樹脂粒子またはそれらの混合物を結合材ポリマーを用いて結合した多孔質イオン交換体において、圧力  $0.35 \text{ kg/cm}^2$  における水透過性が  $30 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  以上である液体透過性イオン

交換体を提供する。

【0010】水透過性は、互いに平行な2つの底面を有する柱状体（たとえば角柱または円柱）の試料を作製し、側面から水が漏れ出ないようにして一方の底面から0.35 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で水を導入し、他方の底面から流出する水の質量を測定して求める。このとき底面の面積をA (cm<sup>2</sup>)、柱状体の高さ、すなわち底面間の間隔をL (cm)、1時間あたりの水の透過量をW (kg/h)としたとき、水透過性は $WL/A$  (kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)で表される。AおよびLは任意に定めうるが、Aは1~1000 cm<sup>2</sup>程度、Lは1~100 cm程度で測定するのが好ましい。

【0011】多孔質イオン交換体の水透過性は、圧力0.35 kg/cm<sup>2</sup>において30 kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>以上であることが好ましい。30 kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>より小さいと、流路中に本多孔質イオン交換体を配置して用いる場合の流路抵抗が大きくなり、処理水量が減少するか、または運転に高い圧力が必要となるので好ましくない。水透過性が100 kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>以上である場合は特に好ましい。水透過性は高いほど好ましいが、水透過性の高いものを作るためには空隙の大きなものを作る必要があり、イオン交換能や機械的強度が低下するおそれがあるので実質的上限は10000 kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>程度である。

【0012】多孔質イオン交換体に異方性がある場合、水透過性はそのイオン交換体が流路中でおかれる場合の水流に対応した方向で測定する。水中で膨潤するような材料は、使用される環境での水透過性である。温度も使用されるのと同じ条件にして測る。

【0013】本発明はまた、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子との混合物を結合材ポリマーまたは結合材ポリマー溶液と混合した後、加熱成形法または溶媒乾燥法により多孔質イオン交換体を得る液体透過性イオン交換体の製造方法を提供する。

【0014】本発明はさらに、陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置の脱塩室にイオン交換体を収容してなる脱イオン水製造装置の脱塩室に被処理水を流しながら通電することにより脱イオン水を製造する方法において、該イオン交換体として、上記多孔質イオン交換体を用いる脱イオン水の製造方法を提供する。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】イオン交換樹脂粒子の材質は、特に限定されず種々のイオン交換樹脂を使用できる。具体的には、スチレンージビニルベンゼン系共重合体にイオン交換基を導入したものが好適である。イオン交換基としては、陽イオン交換基は強酸であるスルホン酸型が、陰イオン交換基は強塩基である4級アンモニウム塩型またはピリジニウム塩型が、イオン交換性と化学的安定性の観点から好ましい。

【0016】イオン交換樹脂粒子のイオン交換容量は、0.5~7ミリ当量/g乾燥樹脂が好ましい。イオン交換容量が0.5ミリ当量/g乾燥樹脂より小さい場合は、イオン交換性能が不足して、電気透析装置の脱塩室に多孔質イオン交換体を配置した場合に、イオンの吸着、脱塩が十分に行われず処理水純度が低下するおそれがあるので好ましくない。イオン交換容量が7ミリ当量/g乾燥樹脂より大きい場合は、イオン交換樹脂自体の安定性が損なわれるおそれがあるので好ましくない。イオン交換容量が1~5ミリ当量/g乾燥樹脂である場合は、イオン交換能力が高いものが得られ、かつ性能安定性にも優れ特に好ましい。

【0017】イオン交換樹脂粒子の粒径は、50~1000 μmの範囲にあることが好ましい。粒径が50 μmより小さい場合は、多孔質イオン交換体の空孔の径が小さくなり水透過性が低下するおそれがあるので好ましくない。粒径が1000 μmより大きい場合は、イオン交換体の表面積が不足し、イオン交換の処理効率が低下するおそれがあるので好ましくない。イオン交換樹脂粒子の粒径は300~600 μmである場合はさらに好ましい。イオン交換樹脂は、上記粒径の範囲になるように合成するか、上記粒径の範囲になるように粉碎したものを使用できる。

【0018】イオン交換樹脂粒子の形状は、特に制限はなく、球形の場合は水の透過性に優れるので好ましい。

【0019】多孔質イオン交換体の空隙率は、液体の通過に関与する外部に開放した空隙の空隙率が5~50容量%であることが好ましい。空隙率が5容量%より小さいと液体の流量が減少し、圧損が大きくなるので好ましくない。空隙率が50容量%より大きいと、多孔質イオン交換体の機械的強度が低下して取扱いが困難になるおそれがあるので好ましくない。空隙率が10~40容量%である場合は、通水性も良好で、脱塩性能も優れ、純度の高い処理水が得られるので特に好ましい。この空隙率においては、多孔質イオン交換体を液体の流路中に配置した場合に実際に液体と接触することのない空隙は、外部に開放した空隙とはみなさない。

【0020】本発明の多孔質イオン交換体において、結合材ポリマーにより結合したことにより、イオン交換樹脂粒子同士の接触が良好になる面と、イオン交換樹脂粒子間に結合材ポリマーが存在することにより接触が損なわれる面がある。電気透析装置の脱塩室に配置する目的では、多孔質イオン交換体は電気抵抗が低いことが好ましい。

【0021】多孔質イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に配置した場合の比抵抗は、その多孔質イオン交換体に含まれるイオン交換樹脂粒子を、結合材なしに同じ装置の脱塩室に充填して測定した比抵抗の2倍以下の値であることが好ましい。比抵抗が2倍より大きいと、運転する際の電圧が高くなり、ランニングコストが高くな

るので好ましくない。このようにして測定した比抵抗が、樹脂粒子についてのそれより低い場合はさらに好ましい。

【0022】多孔質イオン交換体は、陽イオン交換樹脂粒子のみを含むもの、陰イオン交換樹脂粒子のみを含むもの、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の混合物を含むもののいずれでもよい。陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子を含むものの場合、それらが均一に混合されたものだけでなく、陽イオン交換樹脂粒子のみを含む部分と陰イオン交換樹脂粒子のみを含む部分が海島構造または層状構造に相分離構造を有していてもよい。

【0023】電気透析装置の脱塩室に配置して使用する場合には、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子を含むものが好ましく、脱塩室全体で使用する陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の比率は、総イオン交換容量比で陽イオン交換樹脂／陰イオン交換樹脂＝30／70～60／40であることが好ましい。総イオン交換容量比がこの範囲外であると処理水純度が低下してしまうおそれがあるので好ましくない。

【0024】結合材ポリマーの重量分率は、多孔質イオン交換体の重量を基準として0.5～20%であることが好ましい。重量分率が0.5%より小さい場合は、多孔質イオン交換体の機械的強度が低下して、取扱いが困難になるので好ましくない。重量分率が20%より大きいと、イオン交換樹脂粒子表面を結合材ポリマーが被覆し吸着性が低下し、また空隙率が低下するため水透過性が低下するので好ましくない。結合材ポリマーのより好ましい重量分率は1～5%である。

【0025】結合材ポリマーとしては、多孔質イオン交換体の製法の観点から熱可塑性ポリマーまたは溶媒可溶性ポリマーであることが好ましい。さらに、イオン交換基を有するポリマーである場合は、イオン交換性能を高くできるのでより好ましい。

【0026】イオン交換基を有する結合材ポリマーのイオン交換容量としては、0.5～5ミリ当量／g乾燥樹脂が好ましい。イオン交換容量が0.5ミリ当量／g乾燥樹脂より小さい場合は、イオン交換性能が不足して、電気透析装置の脱塩室に多孔質イオン交換体を配置した場合に、イオンの吸着、脱塩が充分に行われず処理水純度が低下するおそれがあるので好ましくない。イオン交換容量が5ミリ当量／g乾燥樹脂より大きい場合は、イオン交換樹脂自体の安定性が損なわれるおそれがあるので好ましくない。イオン交換容量が0.8～3ミリ当量／g乾燥樹脂である場合は、イオン交換能力が高いものが得られ、かつ性能安定性にも優れ特に好ましい。

【0027】結合材ポリマーとして、具体的には次のようなものが好ましく使用できる。まず、熱可塑性ポリマーとして、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリイソブチレン、酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。溶媒可溶性ポリマーとして、天然ゴム、ブチルゴム、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、塩化ビニル-脂肪酸ビニルエステル共重合体等が挙げられる。

【0028】さらに、イオン交換基を有するポリマーとして、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、パーフルオロスルホン酸を含有するポリマーまたはそれらの塩を含有するポリマーが挙げられる。また、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドを含有するポリマーが挙げられる。さらに、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(ジメチルアミノエチルアクリレート)、ポリ(1-ビニルイミダゾール)、ポリ(2-ビニルピラジン)、ポリ(4-ブテニルピリジン)、ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド)を含有するポリマーおよびそれらの4級化物を含有するポリマーが挙げられる。また、ポリエチレンイミンを含有するポリマーが挙げられる。

【0029】これらのポリマーのなかで水溶性のものをを使用する場合には、結合材ポリマー溶液に架橋剤を添加し、架橋処理を行った後使用するのが好ましい。

【0030】本発明の多孔質イオン交換体の製造方法としては、次のような方法が好ましい。すなわち、イオン交換樹脂粒子と結合材ポリマーを加熱混練した後平板プレスなどの熱成形によりシート状とする方法、結合材ポリマー溶液をイオン交換樹脂粒子表面に塗布して溶媒を蒸発させ硬化する方法、結合材ポリマーおよび造孔剤とイオン交換樹脂粒子を加熱混合成形後造孔剤を抽出する方法、造孔剤を分散した結合材ポリマー溶液をイオン交換樹脂粒子表面に塗布して硬化させた後造孔剤を抽出する方法などである。

【0031】このうち、イオン交換樹脂粒子と結合材ポリマーを加熱混練した後平板プレスなどの熱成形する方法、または結合材ポリマーおよび造孔剤とイオン交換樹脂粒子を加熱混合成形後造孔剤を抽出する方法は、成形加工性や得られる多孔質イオン交換体の比抵抗などの観点から好ましい。この場合、結合材ポリマーはイオン交換樹脂粒子と同程度またはそれより小さい粒径の粒子状で混合するのが好ましい。上記結合材ポリマーの熱成形温度は特に制限はなく、イオン交換樹脂粒子の耐熱性の観点から120～180℃が好ましい。

【0032】造孔剤を用いる場合には、結合材ポリマー重量に対して5～40重量%の造孔剤を添加して使用するのが好ましい。造孔剤の種類は特に制限はなく、後で溶媒で抽出できるものであれば使用でき、ポリビニルアルコールやポリエステル等のポリマー粉末が好ましい。

【0033】また、結合材ポリマー溶液を用いる場合、その濃度は特に制限はなく、5～50重量%のものが好ましい。溶媒としては水やアルコール、ケトンやエステルなどの通常の有機溶媒が使用される。結合材ポリマー溶液をイオン交換樹脂粒子表面に塗布して溶媒を蒸発させ硬化する方法では、イオン交換樹脂粒子を支持体となるメッシュや多孔体上に並べた後、結合材ポリマー溶液を塗布し乾燥させてもよく、結合材ポリマー溶液にイオン交換樹脂粒子を浸漬、乾燥後加熱プレスしてもよい。

【0034】前記の層状構造または海島構造を有する多孔質イオン交換体を製造する場合には、陽イオン交換樹脂粒子および陰イオン交換樹脂粒子を別々に結合材ポリマーを使用して固めた板状成形物を作成し、その小片を交互に並べたり、または板状成形物から種々の形状の孔を打ち抜き、その中に他方のイオン交換樹脂を含む板状物を同形状に成形してはめ込むなどの方法を採用できる。

【0035】本発明の多孔質イオン交換体は、液体の流路中に配置してイオン交換を行う各種装置に使用でき、特に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配置してなる電気透析装置の脱塩室に充填して連続的に脱イオン水を製造する方法に好ましく使用できる。

【0036】脱イオン水製造方法として具体的には次のようなものが好ましい。すなわち、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に、複数枚の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と、陰極側が陽イオン交換膜で区画され陽極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを交互に、2～30組程度直列に配置する。脱塩室には被処理水を流し、濃縮室には濃縮された塩類を排出するための水を流しながら、電流を流すことにより脱塩を行うことができる。各ユニットセルには、脱塩室において水解離が生じる4V程度の電圧を印加することが好ましい。

【0037】本発明の多孔質イオン交換体を上記脱塩室に配置する場合は、いわゆる自己再生型電気透析法による脱イオン水の製造ができる。多孔質イオン交換体は脱塩室の大きさに合わせて成形しておくことにより、容易に脱塩室内にイオン交換体が充填された装置を組み立てうる。通常の電気透析装置の場合、組み込む多孔質イオン交換体は板状になる。電気透析装置の場合、電流の方向は膜面に垂直、すなわち板状のイオン交換体の厚さ方向に流れ、水流はそれに垂直な方向になる。

【0038】多孔質イオン交換体の厚さは、脱塩室の膜間距離になり、1～30mmが好ましい。厚さが1mmより小さい場合は脱塩室の水が流れ難く処理水量が低下するおそれがあるので好ましくない。厚さが30mmより大きい場合は装置の電気抵抗が高くなるおそれがあるので好ましくない。多孔質イオン交換体の厚さが3～12mmである場合はさらに好ましい。

【0039】イオン交換樹脂粒子は水中に浸漬したときに膨潤する場合があるので、電気透析装置などに組み入れる際には、その膨潤量を勘案して多孔質イオン交換体を成形する必要がある。逆に、膨潤を利用して多孔質イオン交換体を流路に密着させて、不必要な側流の発生も防止できる。結合材ポリマーと同様な素材を用いて、多孔質イオン交換体を流路内に緊密に接合することもできる。

【0040】本発明の多孔質イオン交換体は、流路中に配置してイオン交換するときは電流を流さず、吸着したイオンを脱着するときに電流を流して再生するという使い方もできる。再生の際には、多孔質イオン交換体を陽極と陰極の間に配置し、多孔質イオン交換体と陽極および陰極の間には隔膜を配置して電流を流す。隔膜としては、イオン交換膜である必要はないが、効率の良い再生のためには、多孔質イオン交換体の陽極側には陰イオン交換膜、陰極側には陽イオン交換膜を配置するのが好ましい。

#### 【0041】

##### 【実施例】

##### 例1

粒径が400～550 $\mu\text{m}$ 、イオン交換容量が4.2ミリ当量/g乾燥樹脂のスルホン酸型陽イオン交換樹脂（ロームアンドハース社製、商品名アンバーライト201CT）、および粒径が400～530 $\mu\text{m}$ 、イオン交換容量が3.7ミリ当量/g乾燥樹脂の4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂（ロームアンドハース社製、商品名アンバーライトIRA400）を乾燥後、陽イオン交換樹脂/陰イオン交換樹脂=50/50（乾燥状態での容量比）で混合し、イオン交換容量比が60/40の混合物とした。

【0042】この混合物にペレット状の線状低密度ポリエチレン（ダウケミカル社製、商品名アフィニティSM-1300）を3重量%混合し、120～130℃で混練した。得られた混練物を平板プレスで130℃で熱成形し、0.8cm×13cm×40cmの直方体に切断して多孔質イオン交換体を得た。

【0043】この多孔質イオン交換体の0.8cm×13cmの面の間の水透過性は圧力0.35kg/cm<sup>2</sup>において150kg・cm<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>、外部に開放した空隙の空隙率は23容量%であった。また、この多孔質イオン交換体を陰陽2枚のイオン交換樹脂で区画されたセルに入れて電導度10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水を満たし、電流を流した。電流密度0.005A/cm<sup>2</sup>のとき比抵抗が390 $\Omega\cdot\text{cm}$ で、同じ混合比のイオン交換樹脂を同じセルに充填して同様に測定した場合の680 $\Omega\cdot\text{cm}$ より低い値が得られた。

【0044】この多孔質イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に組みこんで水処理試験を行った。電気透析装置は、陽イオン交換膜（旭硝子社製、商品名セレミオン

CMT)、陰イオン交換膜(旭硝子社製、商品名セレミオンAMP)からなる有効面積 $500\text{ cm}^2 \times 5$ 対のものをを用いた。原水として電導度 $5\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の水を用い、ユニットセル当り $4\text{ V}$ の電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度 $0.07\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の処理水が安定して得られた。

#### 【0045】例2

例1と同じ陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を乾燥後、陽イオン交換樹脂/陰イオン交換樹脂 $=50/50$ (乾燥状態での容量比)で混合し、イオン交換容量比が $60/40$ の混合物とした。このイオン交換樹脂混合物を $100$ メッシュのポリエステル布上に並べ、結合材ポリマー溶液として $50\%$ ニトリルゴムのトルエン溶液を塗布した後 $60^\circ\text{C}$ で $2$ 時間乾燥した。これを $0.8\text{ cm} \times 13\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ の直方体に切断して多孔質イオン交換体を得た。重量増加より求めた、結合材ポリマーとイオン交換樹脂の使用重量比率は $5/95$ であった。

【0046】得られた多孔質イオン交換体の水透過性は圧力 $0.35\text{ kg/cm}^2$ において $130\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、外部に開放した空隙の空隙率は $25$ 容量%であった。また、例1と同様にして測定した比抵抗は $620\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ で、同じ混合比のイオン交換樹脂をセルに入れて測定した場合の $680\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ より低い値が得られた。

【0047】この多孔質イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に組みこんで水処理試験を行った。電気透析装置は、陽イオン交換膜(旭硝子社製、商品名セレミオンCMT)、陰イオン交換膜(旭硝子社製、商品名セレミオンAMP)からなる有効面積 $500\text{ cm}^2 \times 5$ 対のものをを用いた。原水として電導度 $5\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の水を用い、ユニットセル当り $4\text{ V}$ の電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度 $0.09\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の処理水が安定して得られた。

#### 【0048】例3

例1と同じ陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を乾燥後、陽イオン交換樹脂/陰イオン交換樹脂 $=35/65$ (乾燥状態での容量比)で混合し、イオン交換容量比が $45/55$ の混合物とした。この混合物を $100$ メッシュのポリエステル布上に並べ、結合材ポリマー溶液として $0.2\%$ のブロックイソシアネート(武田薬品工業社製、商品名プロミネートXC)を含有する $5\%$ アクリル酸水溶液を塗布した後 $50^\circ\text{C}$ で $30$ 分乾燥することを $3$ 回繰り返した。最後に $150^\circ\text{C}$ で $10$ 分熱架橋処理を行い、これを $0.3\text{ cm} \times 13\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ の直方体に切断して多孔質イオン交換体を得た。重量増加より求めた、結合材ポリマーとイオン交換樹脂の使用重量比率は $15/85$ であった。

【0049】この多孔質イオン交換体の水透過性は圧力 $0.35\text{ kg/cm}^2$ において $180\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}$

$-1$ 、連続した空隙の空隙率は $45$ 容量%であった。また、例1と同様にして測定した比抵抗は $650\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ で、同じ混合比のイオン交換樹脂をセルに入れて測定した場合の $680\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ より低い値が得られた。

【0050】この多孔質イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に組みこんで水処理試験を行った。電気透析装置は、陽イオン交換膜(旭硝子社製、商品名セレミオンCMT)、陰イオン交換膜(旭硝子社製、商品名セレミオンAMP)からなる有効面積 $500\text{ cm}^2 \times 5$ 対のものをを用いた。原水として電導度 $5\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の水を用い、ユニットセル当り $4\text{ V}$ の電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度 $0.12\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の処理水が安定して得られた。

#### 【0051】例4

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として $0.2$ モルのテトラフルオロエチレンと $0.045$ モルの $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ とを、重合温度 $70^\circ\text{C}$ 、重合時間 $5$ 時間の条件下で共重合し、イオン交換容量 $1.1$ ミリ当量/gの共重合体を得た。これを $20\%$ KOH水溶液中で $90^\circ\text{C}$ で $16$ 時間かけて加水分解した後、 $1\text{ N}$ の塩酸に室温で $16$ 時間浸漬して酸型に変換し、エタノールに溶解することにより濃度 $8\%$ のパーフルオロスルホン酸ポリマー溶液を得た。

【0052】例1と同様にして得たイオン交換樹脂粒子の混合物を $100$ メッシュのポリエステル布上に並べ、結合材ポリマー溶液として上記 $8\%$ パーフルオロスルホン酸ポリマー溶液を塗布した後 $50^\circ\text{C}$ で $30$ 分乾燥することを $3$ 回繰り返した。これを $0.3\text{ cm} \times 13\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ の直方体に切断して多孔質イオン交換体を得た。重量増加より求めた結合材ポリマーとイオン交換樹脂の使用重量比率は $20/80$ であった。

【0053】得られた多孔質シート状の水透過性は圧力 $0.35\text{ kg/cm}^2$ において $160\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、連続した空隙の空隙率は $40$ 容量%であった。また、 $10\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の水中の比抵抗の値をセルに入れて測定したところ、電流密度 $0.005\text{ A/cm}^2$ のとき $580\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ で、同じ混合比のイオン交換樹脂をセルに入れて測定した場合の $680\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ より低い値が得られた。

【0054】この多孔質イオン交換体を脱塩室に入れ、例1と同様に水処理試験を行った。原水として電導度 $5\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の水を用い、ユニットセル当り $4\text{ V}$ の電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度が $0.07\text{ }\mu\text{ S/cm}$ の処理水が安定して得られた。この性能は $1$ カ月間安定していた。

#### 【0055】

【発明の効果】本発明の多孔質イオン交換体は、イオン交換体の機械的強度が高く、イオン交換性能にも優れるため、純度の安定した処理水が得られる。この方法で得られるイオン交換体はシート状であるため取扱いやす



11

く、また製造に複雑な工程を必要としないため容易に安定した性能のものが得られる。

【0056】本発明の脱イオン水の製造方法は、長期間

12

安定して高純度の脱イオン水を連続的に製造できる。また、多孔質イオン交換体を使用しているため、容易に電気透析装置を組み立てうるという特長も有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 2 F 1/469

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 2 F 1/46

技術表示箇所

1 0 3

(72) 発明者 小松 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 梅村 和郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岩元 純治郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内